

## 明細書

## 超電導体およびその製造方法

BEST AVAILABLE COPY

## 5 技術分野

本発明は、超電導体およびその製造方法に関し、詳しくは、層厚が大きい超電導層を有し、臨界電流（以下、 $I_c$ という）が大きい超電導体およびその製造方法に関する。

## 10 背景技術

超電導線材などの超電導体において、臨界電流を大きくするために、超電導層を厚くすることが検討されている。

- しかし、1回の成膜により超電導層を厚く形成しようとする、成膜の際に超電導層に酸素を十分取り込むことができなくなり、臨界電流密度（以下、 $J_c$ という）が小さくなることにより、 $I_c$ を大きくすることができない。
- また、1回の成膜により超電導層を厚く形成しようとする、1回の成膜時間が長くなり、下地層に含まれるNiなどの元素が超電導層に拡散して、超電導層と反応してしまうなどの問題があった。

- このため、厚い超電導層を形成してかつ $I_c$ を大きくするために、2回以上の成膜を行ない、各回の成膜における超電導膜の膜厚を小さくして超電導層を形成する積層成膜法が検討されている（たとえば、柿本一臣、他2名、「PLD法を用いた積層成膜による高 $I_c$  Y系線材の作製、第67回2002年秋季低温工学・超電導学会講演概要集、2002年、p228を参照）。

- 柿本らによると、各回の成膜における超電導膜の膜厚を $0.35\mu\text{m}$ として、4～6回の積層成膜を行なっているが、超電導層（幅 $10\text{mm}$ ）の層厚を $1\mu\text{m}$ 以上としても、 $I_c$ は、 $130\text{A}$ 程度に留まっている。ここで、超電導層が形成される幅 $10\text{mm}$ の下地テープの移動速度は、 $4\text{m/h}$ であった。

したがって、超電導体においてさらなる  $I_c$  の増大が求められている。

#### 発明の開示

上記現状に鑑みて、本発明は、積層成膜法において、超電導層の層厚を大きくしても  $J_c$  の減少が小さく、 $I_c$  が増大する超電導体およびその製造方法を提供することを目的とする。

上記目的を達成するため、本発明にかかる超電導体の製造方法は、下地層に2回以上の成膜により超電導層を形成する超電導体の製造方法であって、各回の成膜における超電導膜の膜厚を  $0.3 \mu\text{m}$  以下とすることを特徴とする。また、本発明にかかる超電導体の製造方法において、下地層に3回以上の成膜により層厚が  $0.75 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$  の超電導層を形成してもよい。さらに、本発明にかかる超電導体の製造方法において、各回の成膜における下地層の供給面積速度が  $0.04 \text{ m}^2/\text{h}$  以上としてもよい。

本発明にかかる超電導体は、下地層に3回以上の成膜により層厚が  $0.75 \mu\text{m} \sim 3.0 \mu\text{m}$  の超電導層が形成されている超電導体であって、各回の成膜における超電導膜の膜厚が  $0.3 \mu\text{m}$  以下である。

#### 図面の簡単な説明

図1 (a) ~ (d) は、本発明にかかる一の超電導体の製造方法を説明する図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、図面の寸法比率は、説明のものと必ずしも一致していない。

本発明にかかる超電導体の一の製造方法は、図1を参照して、下地層1に2回以上の成膜により超電導層2を形成する超電導体100の製造方法であって、各回の成膜における超電導膜の膜厚を  $0.3 \mu\text{m}$  以下とするものである。

たとえば、3回の成膜を行なう場合には、図1を参照して、図1(a)に示すような下地層1上に、図1(b)に示すように、1回目の成膜における超電導膜の膜厚 $T_1$ が $0.3\mu\text{m}$ 以下となるようにして、1回目の成膜21を行ない超電導層2を形成する。

- 5 次に、上記のようにして形成された超電導層2上に、図1(c)に示すように、2回目の成膜における超電導膜の膜厚 $T_2$ が $0.3\mu\text{m}$ 以下となるようにして、2回目の成膜22を行ない超電導層2の層厚 $T$ を増大させる。このときの超電導層2の層厚 $T$ は、 $T=T_1+T_2$ となる。次に、上記のようにして形成された超電導層2上に、3回目の成膜における超電導膜の膜厚 $T_3$ が $0.3\mu\text{m}$ 以下となるようにして、3回目の成膜23を行ない超電導層2の層厚 $T$ をさらに増大させる。このときの超電導層2の層厚 $T$ は、 $T=T_1+T_2+T_3$ となる。
- 10

- このようにして、順次成膜を重ねて超電導層の層厚を増大させる。一般的に、 $n$ 回目の成膜を行なった後の超電導層の層厚 $T$ は、 $T=T_1+T_2+\dots+T_n$ となる。なお、 $n$ は、2以上の整数である。
- 15

ここで、2回目以降の成膜において、1回目の成膜と同一の化学組成を有する超電導膜を成膜する場合には、各回の成膜による超電導膜の区別はなく、 $n$ 回成膜後にも1層の超電導層が形成される。

- 本発明にかかる超電導体の製造方法において、各回の成膜における超電導膜の膜厚は、 $0.3\mu\text{m}$ 以下である。かかる膜厚が $0.3\mu\text{m}$ を超えると、成膜の際に超電導層に十分酸素を取り込むことが困難となるため、超電導層の $J_c$ が小さくなり、超電導層の層厚を大きくしても超電導層の $I_c$ を大きくすることが困難となる。
- 20

- 図1において、超電導層2を構成する材料としては、特に制限はなく、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{RE}$ は、希土類元素を示す、以下同じ)などの酸化物系超電導材料が好ましく挙げられる。超電導層2の形成方法、すなわち超電導膜の成膜方法は、酸素雰囲気中で成膜できる方法であれば、特に制限はなく、気相法としては、レーザ蒸着法、電子ビーム蒸着法またはスパッタリング法
- 25

などが、液相法としては、MOD (Metal Organic Deposition; 有機金属成膜) 法、TFA-MOD (Trifluoroacetic acid Metal Organic Deposition; 三フッ化酢酸有機金属成膜) 法またはLPE (Liquid Phase Epitaxy; 液相エピタキシー) 法などが好ましく挙げられる。

- 5 図1において、下地層1とは、その上に超電導層が形成される層を意味し、基板である場合と基板およびその上に形成された中間層である場合とがある。前者の場合は、下地層1である基板と超電導層2とにより超電導体100が構成され、後者の場合は、下地層1である基板および中間層と超電導層2とにより超電導体100が構成される。また、下地層1のうち少なくとも超電導層に隣接する下地層（以下、隣接下地層11という）は、2軸配向性を有していることが必要である。したがって、基板が隣接下地層11となる場合には、基板が2軸配向性を有していることが必要である。中間層が隣接下地層11となる場合は、中間層が2軸配向性を有していることが必要であり、基板が2軸配向性を有していなくてもよい。ここで、2軸配向性を有するとは、完全な2軸配向のみならず、隣接下地層内における結晶軸のずれ角が25°以下のものが含まれる。2軸配向の2軸とは、隣接下地層面に垂直な方向の結晶軸と下地層面に平行な方向の一の結晶軸とをいい、隣接下地層内における結晶軸のずれ角とは、隣接下地層面に平行な方向にある一の結晶軸の下地層面に平行な面内におけるずれ角であって、隣接下地層内におけるずれ角の平均値で示したものをいう。

- 20 基板としては、特に制限はないが、2軸配向を取り得るものとして、Ni、Cr、Mn、Co、Fe、Pd、Cu、Ag、Auまたはこれらのうち2以上の金属からなる合金が好ましく用いられる。また、前記の金属または合金の単体だけでなく、前記の金属または合金を他の金属または合金と積層することもできる。

25 また、中間層としては、特に制限はないが、2軸配向を取り得るものとして、パイロクロア型、螢石型、岩塩型またはペロブスカイト型の結晶構造をもつ、1種以上の金属元素を有する金属酸化物が好ましく用いられる。具体

的には、 $\text{CeO}_2$ などの希土類元素酸化物、YSZ（イットリア安定化ジルコニア）、BZO（ $\text{BaZrO}_3$ ）、STO（ $\text{SrTiO}_3$ ）、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{YAlO}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Ln}-\text{M}-\text{O}$ 系化合物（Lnは、1種以上のランタノイド元素、Mは、Sr、ZrおよびGaの中から選ばれる1種以上の元素、Oは、酸素）

- 5    などが挙げられる。かかる酸化物は、結晶定数、結晶配向の観点から配向金属基板および超電導層の差を緩和するとともに配向金属基板から超電導層への金属原子の流出を防止する役割を果たす。また、中間層として2層以上の中間層を形成することもできる。

- 10    なお、金属原子の流出が少ない2軸配向基板、たとえば2軸配向Ag基板などにおいては、上記中間層を設けずに、2軸配向Ag基板の上に直接超電導層を形成させることもできる。

- 本発明にかかる超電導体の製造方法において、下地層に3回以上の成膜により層厚が $0.75\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ の超電導層を形成することができる。超電導層の層厚が $0.75\mu\text{m}$ 未満であると $J_c$ は、大きい層厚が小さいため  
15     $I_c$ が増大せず、 $3.0\mu\text{m}$ を超えると成膜回数の増加とともに $J_c$ が小さくなるため層厚が大きくなっても $I_c$ が増大しない。上記観点から、超電導層の層厚は、 $0.9\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ とすることが好ましい。

- 本発明にかかる超電導体の製造方法において、各回の成膜における下地層の1時間当たりの供給面積（以下、下地層の供給面積速度という）を $0.04\text{m}^2/\text{h}$ 以上とすることができる。下地層の供給面積速度が $0.04\text{m}^2/\text{h}$ 未満であると、基板が隣接下地層となる場合に、基板と基板上に形成される超電導層との反応が大きくなり超電導層の $I_c$ および $J_c$ などの特性が低下することがある。

- 本発明にかかる一の超電導体は、図1における図1(d)を参照して、下  
25    地層1に3回以上の成膜により層厚が $0.75\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ の超電導層2が形成されている超電導体100であって、各回の成膜における超電導膜の膜厚が $0.3\mu\text{m}$ 以下である。超電導層の層厚が $0.75\mu\text{m}$ 未満であると $J_c$ は、大きい層厚が小さいため $I_c$ が増大せず、 $3.0\mu\text{m}$ を超える

と成膜回数の増加とともに  $J_c$  が小さくなるため層厚が大きくなっても  $I_c$  が増大しない。上記観点から、超電導層の層厚が、 $0.9\mu\text{m} \sim 3.0\mu\text{m}$  であることが好ましい。

本発明にかかる超電導体およびその製造方法について、実施例に基づいてさらに具体的に説明する。

(実施例 1～10)

図 1 を参照して、図 1 (a) の下地層 1 として、幅  $10\text{mm}$ 、厚さ  $0.1\text{mm}$  の 2 軸配向  $\text{Ni}$  合金基板に、厚さ  $0.1\text{mm}$  の 2 軸配向  $\text{YSZ}$  中間層が形成された  $\text{Ni}$  基合金テープ（ここでは、2 軸配向  $\text{YSZ}$  中間層が隣接下地層 11 となる）を用いて、レーザ蒸着法により、ガス圧  $26.6\text{Pa}$  ( $200\text{mTorr}$ ) の  $\text{O}_2$  ガス雰囲気中で、 $\text{Ho}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ターゲットに  $\text{KrF}$  エキシマレーザをエネルギー密度  $3\text{J}/\text{cm}^2$  で照射しながら、下地層 1 を供給面積速度  $0.05\text{m}^2/\text{h}$  で供給することにより、図 1 (b) に示すように、下地層 1 の隣接下地層 11 である 2 軸配向  $\text{YSZ}$  中間層上に、膜厚  $0.25\mu\text{m}$  の  $\text{Ho}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  膜を成膜して超電導層 2 を形成した。さらに、上記と同様の成膜条件で、図 1 (c) 以降に示すように、2 回目以降の成膜を行なうことにより超電導層 2 の層厚を増大させた。

このようにして、2 回成膜による層厚  $0.5\mu\text{m}$  の超電導層を有する超電導体（実施例 1）、3 回成膜による層厚  $0.75\mu\text{m}$  の超電導層を有する超電導体（実施例 2）、4 回成膜による層厚  $1.0\mu\text{m}$  の超電導層を有する超電導体（実施例 3）、5 回成膜による層厚  $1.25\mu\text{m}$  の超電導層を有する超電導体（実施例 4）、6 回成膜による層厚  $1.5\mu\text{m}$  の超電導層を有する超電導体（実施例 5）、7 回成膜による層厚  $1.75\mu\text{m}$  の超電導層を有する超電導体（実施例 6）、8 回成膜による層厚  $2.0\mu\text{m}$  の超電導層を有する超電導体（実施例 7）、10 回成膜による層厚  $2.5\mu\text{m}$  の超電導層を有する超電導体（実施例 8）、12 回成膜による層厚  $3.0\mu\text{m}$  の超電導層を有する超電導体（実施例 9）、14 回成膜による層厚  $3.5\mu\text{m}$  の超電導層を有する超電導体（実施例 10）の 10 個の超電導体を作製した。上記実施例 1～10 について、

四端子法により  $I_c$  を測定し、 $J_c$  を算出した。こうして得られた  $J_c$  および  $I_c$  の結果を表 1 にまとめる。

(比較例 1 ～ 7)

- 実施例 1 と同様の下地層を用いて、下地層の供給面積速度以外は、実施例 5 1 と同様の成膜条件により、1 回の成膜により層厚の大きい超電導層を有する超電導体を作製した。ここで、下地層の供給面積速度を小さくすることにより、超電導層の層厚を大きくすることができる。かかる方法により、層厚  $0.25 \mu\text{m}$  の超電導層を有する超電導体 (比較例 1)、層厚  $0.5 \mu\text{m}$  の超電導層を有する超電導体 (比較例 2)、層厚  $0.75 \mu\text{m}$  の超電導層を有する超電導体 (比較例 3)、層厚  $1.0 \mu\text{m}$  の超電導層を有する超電導体 (比較例 4)、層厚  $1.25 \mu\text{m}$  の超電導層を有する超電導体 (比較例 5)、層厚  $1.5 \mu\text{m}$  の超電導層を有する超電導体 (比較例 6)、層厚  $1.75 \mu\text{m}$  の超電導層を有する超電導体 (比較例 7) を作製した。これらの  $J_c$  および  $I_c$  の測定を行ない、その結果を表 1 にまとめた。

表 1

	比較例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
	1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
層厚 ( $\mu\text{m}$ )	0.25	0.5	0.75	1.0	1.25	1.5	1.75	2.0	2.5	3.0	3.5	
成膜回数	1	2	3	4	5	6	7	8	10	12	14	
Jc (MA/cm <sup>2</sup> )	2.5	2.4	2.4	2.2	2.1	2.0	1.7	1.5	1.3	1.0	0.4	
Ic (A/cm 幅)	62.5	120	180	220	262.5	300	297.5	300	325	300	140	
	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例					
	1	2	3	4	5	6	7					
層厚 ( $\mu\text{m}$ )	0.25	0.5	0.75	1.0	1.25	1.5	1.75					
成膜回数	1	1	1	1	1	1	1					
Jc (MA/cm <sup>2</sup> )	2.5	2.0	1.4	1.1	0.6	0.1	0					
Ic (A/cm 幅)	62.5	100	105	110	75	15	0					



実施例においては、2回以上の成膜を行ない、各回の成膜における超電導膜の膜厚を $0.25\mu\text{m}$ としたことにより、超電導層の層厚の増大に伴う超電導層の $J_c$ の減少が小さいため、超電導層の層厚を大きくすることにより $I_c$ を大きくすることができ、6回成膜による層厚 $1.5\mu\text{m}$ の超電導層を有する超電導体（実施例5）から12回成膜による層厚 $3.0\mu\text{m}$ の超電導層を有する超電導体（実施例9）までの5つの実施例（実施例5～9）において、それらの $I_c$ を $300\text{A}/\text{cm}$ 幅程度に高めることができた。

これに対して、比較例においては、超電導層の層厚の増大に伴ない超電導層の $J_c$ が極度に減少し、超電導層の層厚が $0.5\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ （比較例2～4）において $I_c$ が $100\text{A}/\text{cm}$ 幅程度にしか大きくなり、それ以上に超電導層の層厚を増大させても $I_c$ は、減少した。

同じ層厚間で実施例と比較例を比較すると、2回成膜による層厚 $0.5\mu\text{m}$ の超電導層を有する超電導体（実施例1）の $I_c$ は、 $120\text{A}/\text{cm}$ 幅であり、1回成膜による層厚 $0.5\mu\text{m}$ の超電導層を有する超電導体（比較例2）の $I_c$   $100\text{A}/\text{cm}$ 幅に対して $20\text{A}/\text{cm}$ 幅だけ大きい。これに対して、3回成膜による層厚 $0.75\mu\text{m}$ の超電導層を有する超電導体（実施例2）の $I_c$ は、 $180\text{A}/\text{cm}$ 幅であり、1回成膜による層厚 $0.75\mu\text{m}$ の超電導層を有する超電導体（比較例3）の $I_c$   $105\text{A}/\text{cm}$ 幅に対して $75\text{A}/\text{cm}$ 幅も大きくなった。したがって、3回以上の成膜を行ない、1回の成膜における超電導膜の膜厚を $0.3\mu\text{m}$ 以下として層厚 $0.75\mu\text{m}$ 以上の超電導層を形成することにより $I_c$ を著しく増大させることができる。

また、1回の成膜により超電導層を形成する場合は、比較例7に示すように超電導層の層厚が $1.75\mu\text{m}$ となると $J_c$ および $I_c$ が喪失したのに対し、2回以上の成膜により超電導層を形成する場合は、成膜回数の増加とともに $I_c$ が増大し、成膜回数が6回で超電導層の層厚が $1.5\mu\text{m}$ の超電導体（実施例5）の $I_c$ は、 $300\text{A}/\text{cm}$ 幅に達し、その後成膜回数を増加して、成膜回数12回で超電導層の層厚が $3.0\mu\text{m}$ の超電導体（実施例9）

に至るまで、超電導体の  $I_c$  は、 $300\text{ A/cm}$  幅程度で維持された。ただし、超電導層の層厚が  $3.0\text{ }\mu\text{m}$  を超えると、 $J_c$  が急激に減少したため  $I_c$  も減少した。

(実施例 11～14、比較例 8～10)

- 5 2回以上の成膜により超電導層を形成する際に、下地層の供給面積速度を調節することにより、各回の成膜における超電導膜の膜厚を  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  (実施例 11)、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$  (実施例 12)、 $0.25\text{ }\mu\text{m}$  (実施例 13)、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$  (実施例 14)、 $0.35\text{ }\mu\text{m}$  (比較例 8)、 $0.4\text{ }\mu\text{m}$  (比較例 9) または  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  (比較例 10) として、3回の成膜を行なった以外は、実施
- 10 例 1 と同様にして超電導体を作製した。

5

表 2

	実施例 1 1	実施例 1 2	実施例 1 3	実施例 1 4	比較例 8	比較例 9	比較例 1 0
下地層供給面積速度( $m^2/h$ )	0.125	0.0625	0.0500	0.0417	0.0357	0.0313	0.0250
1 回成膜の膜厚 ( $\mu m$ )	0.1	0.2	0.25	0.3	0.35	0.4	0.5
層厚 (3 回成膜) ( $\mu m$ )	0.3	0.6	0.75	0.9	1.05	1.2	1.5
J c (MA/cm <sup>2</sup> )	2.6	2.5	2.4	2.2	1.6	0.8	0.4
I c (A/cm幅)	78	150	180	198	168	96	60

表2に示すように、各回の成膜における超電導膜の膜厚が $0.3\mu\text{m}$ （実施例14）から $0.35\mu\text{m}$ （比較例8）になると、 $J_c$ が $2.2\text{MA}/\text{cm}^2$ から $1.6\text{MA}/\text{cm}^2$ に急激に減少するため、超電導層の層厚が $0.9\mu\text{m}$ から $1.05\mu\text{m}$ に増大しても $I_c$ は、 $198\text{A}/\text{cm幅}$ から $168\text{A}/\text{cm幅}$ に減少した。

今回開示された実施の形態および実施例は、すべての点で例示であつて制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記した説明でなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内のすべての変更が含まれることが意図される。

10

#### 産業上の利用可能性

上記のように、本発明は、2回以上の成膜を行ない、各回の成膜における膜厚を $0.3\mu\text{m}$ 以下として超電導層を形成することにより、超電導層の層厚を増大させても $J_c$ の減少が小さく、 $I_c$ の増大を可能とするものであり、超電導体の $I_c$ を高めるために、広く利用することができる。

15

## 請求の範囲

1. 下地層に2回以上の成膜により超電導層を形成する超電導体の製造方法であって、各回の成膜における超電導膜の膜厚を $0.3\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする超電導体の製造方法。
- 5 2. 下地層に3回以上の成膜により層厚が $0.75\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ の超電導層を形成する請求項1に記載の超電導体の製造方法。
3. 各回の成膜における下地層の供給面積速度が $0.04\text{m}^2/\text{h}$ 以上である請求項1または請求項2に記載の超電導体の製造方法。
4. 下地層に3回以上の成膜により層厚が $0.75\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ の超電導層が形成されている超電導体であって、各回の成膜における超電導膜の膜厚が $0.3\mu\text{m}$ 以下である超電導体。
- 10

## 要約書

下地層に2回以上の成膜により超電導層を形成する超電導体の製造方法であって、各回の成膜における超電導膜の膜厚を $0.3\mu\text{m}$ 以下とし、超電導層の層厚を大きくしても $J_c$ の減少が小さく、 $I_c$ が増大する超電導体およびその製造方法を提供する。



FIG.1 (a)

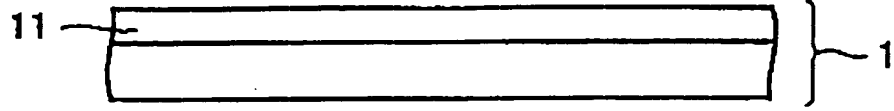


FIG.1 (b)

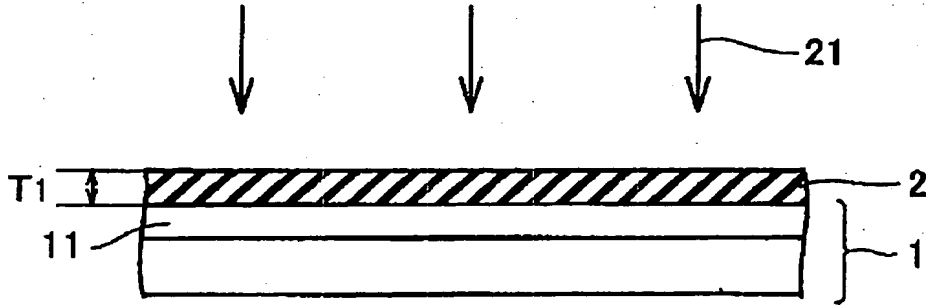


FIG.1 (c)

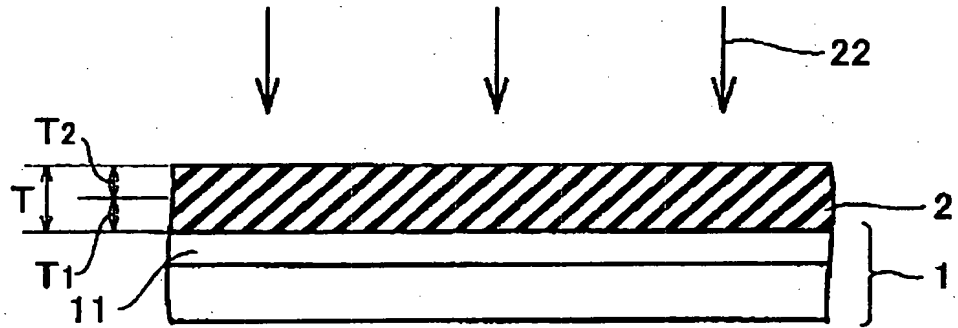
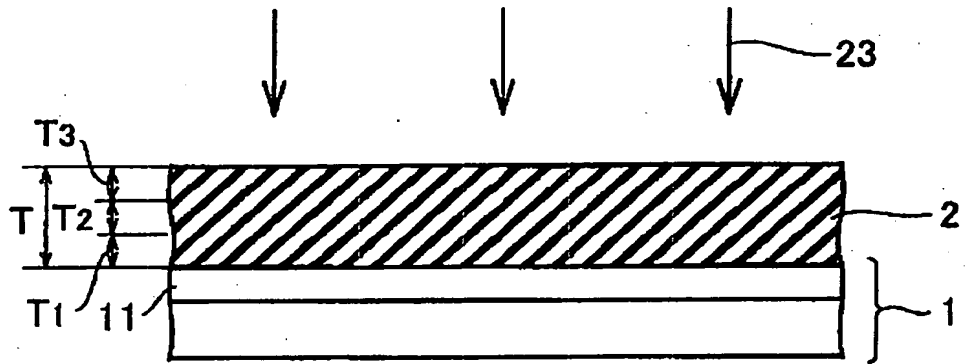


FIG.1 (d)



100

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**